



(2,000円)



特 許 願 〔特許法第58条第1項の
規定による特許出願〕

昭和49年3月20日

特許庁長官

殿

1. 発明の名称

銅電解精製方法
銅電解精製方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨

3. 発明者

住所 東京都新宿区原町5丁目7番地
氏名 佐藤 隆 彦 (他3名)

4. 特許出願人

住所 東京都港区赤坂南町5番地
氏名 日本酸素株式会社
代表者 河合 秀 雄



方式審査

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-124825

⑬公開日 昭50.(1975) 10.1

⑭特願昭 49-30932

⑮出願日 昭49.(1974) 3.20

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

6554 42

⑯日本分類

10 L123

⑰Int. Cl²

C25C 11/12

明 細 書

1. 発明の名称

銅電解精製方法

2. 特許請求の範囲

- (a) 分子量約30万以下のポリアクリルアミドまたはその部分加水分解物、ポリビニルアルコールおよび塩素イオンを電解液中に含有させてなることを特徴とする銅電解精製方法。
- (b) 第1項において膠を併用することを特徴とする銅電解精製方法。
- (c) 第1項においてアビトンおよび膠を併用することを特徴とする銅電解精製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電解添加剤として分子量約30万以下のポリアクリルアミド(以下「PAA」という。)、またはその部分加水分解物、ポリビニルアルコール(以下「PVA」という。)および塩素または金属塩化物などの塩素イオン生成

物を併用することを特徴とする銅の電解精製方法に関するものである。

本発明の目的は、電流密度を高くして電解効率を上げるとともに平滑、緻密な、かつ發熱含有量のきわめて低い電気銅を得ることにある。

従来、粗銅を陽極とし、純銅板を陰極として硫酸酸性硫酸銅溶液を電解液として電解する際陰極に析出する銅への不純物の混入を防止し、かつ、陽、陰極間の短絡の原因となる樹枝状または瘤状析出物の発達を抑制して平滑で緻密な電気銅を得るため、電解液に有機化合物を主体とする電解添加剤を加えている。電解添加剤は一般に膠が主体であり、他のものが補助的に用いられている。補助的の添加剤としては、チオ尿素、アビトン(商品名)、オルザン(商品名、リグノスルホン酸アンモニウム塩)、セバラン(商品名アクリルアミド誘導体)、フェナジン、ハイモロック(商品名)、石けん等があるが、特にチオ尿素が広く知られている。膠の使用量

は各製錬所により値があるが電気銅1トン当り約30ないし130 μ であり、一般に50ないし70 μ である。チオ尿素の添加量は電気銅1トン当り15ないし80 μ であり、一般に60ないし70 μ である。膠を主体としチオ尿素等を補助的に添加することによつて陰極の樹枝状または瘤状電着銅の発達を抑制し、平滑な電気銅を得ることができる。また陰極銅が平滑、緻密になることから、電解液中に懸濁する陽極で生成したスライムのような不純固体物質の陰極への付着が防止され、不純物の少ない高純度の電気銅が得られる。上記のように従来膠をはじめチオ尿素等の電解添加剤は平滑にして高純度の電気銅を得るためには不可欠であつた。

さて、電解効率を上げるためには電流密度を高めなければならないが、これらの添加剤を用いる場合、電解電流密度はせいぜい300A/ m^2 が工業的限度である。これを超える電流密度では陽極の不動態化、陰極にかける樹枝状または

液中の固形不純物のこれへの付着を防止し、不純物の少ない電気銅が得られるが、チオ尿素を用いる場合はこれが陰極面で吸着されるために電気銅中の硫黄含有量の低下には自ずと限度がある。各製錬所で製造されている電気銅中の硫黄含有量は0.0010ないし0.0006%が限度である。このように膠を主体とし、これに硫黄を含有する補助的添加剤を併用する方法では電気銅中の硫黄含有量を0.0006%以下にすることは困難である。電気銅中の硫黄は電気銅の加工性および導電率の低下の原因となるのでできる限り低くすべく努力されている。

本発明は銅の電解精製において、電解液へ電解添加剤として分子量約50万以下のPAAまたはその部分加水分解物、PVAおよび塩素イオンを電解液中に含有させることによつて、300ないし900A/ m^2 の高電流密度での電解を可能にし、かつ、製品たる電気銅の緻密、平滑度を向上せしめ、その硫黄含有量も0.0001

特開 昭50-124825 (2)
瘤状析出銅の発達を避けられないため、製錬所によつて異なるが、通常の電流密度は160ないし300A/ m^2 である。従来法においては、300A/ m^2 より高い電流密度で電解精製を行なうためには、電解液循環量の増大、電流方向の周期的反転、陽極の振動等の特別な手段が必要であり、そのためのポンプ動力、電解電力、動力等の電力消費が極めて大きく不利である。

補助的に用いられる添加剤はセバラン、フェナジン誘導体を除き構成成分として硫黄を含有している。一般に硫黄を含有する物質が陰極銅の平滑化に効果があるとされ、チオ尿素およびその置換体をはじめとし各種の硫黄含有物が銅電解精製のみならずメッキ関係においても添加剤として広く使用されている。電解添加剤の作用機構については不明の点が多いが一般に電解添加剤は陰極面に吸着されることによつて、陰極銅の緻密化および平滑化に役立つものと考えられている。この陰極銅の平滑化によつて電解

ないし0.0004%に低下せしめ得るという極めて秀れた電解精製法を提供するものである。さらに前記の添加剤に加えて膠または膠およびアビトンを補助的に添加することによつて一層電気銅の平滑化、緻密化を達成することができる。

発明者等は、銅の電解精製における添加剤として分子量5万ないし15万のPAAとPVAとを併用する方法を特願48-130765として出願しているが、該添加剤の効果が電解液中の塩素イオンの存在によつて一層顕著になること、塩素イオン濃度が高い程好ましいことを見いだした。また塩素イオンの存在はPAAと併用する場合、添加剤として使用し得るPAAの範囲を拡大すること、すなわち適用されるPAAの分子量の上限および下限が拡大され、50万以下であれば添加剤として効果のあることが判明した。さらにPAAそのままのみならず部分加水分解したPAAでも使用が可能である。

通常の電解精製において実施されている電流密度以上、すなわち、 $250\text{ A}/\text{m}^2$ 以上の電流密度の電解精製において、分子量約5万以下のPAAまたはその部分加水分解物を使用した場合、単独は勿論、PVA、アビトン、膠等との併用においても添加剤としての効果を発揮しない。

分子量約5万以下のPAAまたはその部分加水分解物を単独で添加剤とした場合、電流密度が $200\text{ A}/\text{m}^2$ であつても、陰極銅は結晶粒が粗くなる。また $200\text{ A}/\text{m}^2$ 以上の電流密度ではPVA、アビトンおよび膠の1種またはそれ以上を併用しても得られる陰極銅は結晶粒が粗く脆い電着状態となる。

上記したように分子量約5万以下のPAAまたはその部分加水分解物は、上記の補助的な添加剤と併用しても有効な電解添加剤とならない。

しかし本発明の方法により電解液中の塩素イオン濃度を $40\text{ mg}/\text{L}$ 以上に保ち、分子量約5

万以下のPAAまたはその部分加水分解物およびPVAを併用した場合、高電流密度において陰極銅の平滑度、緻密度が向上し、硬質含有量の極めて低い電気銅が得られ、従来法と比較してPAAの電解添加剤としての有効分子量巾が大巾に拡大される。PAAまたはその部分加水分解物とPVAとを併用して添加剤とするとき、塩素イオン濃度は $40\text{ mg}/\text{L}$ 以上であればよく、上限は特になく、塩素イオンが大なるほど、陰極銅は平滑性が向上する。塩素イオン濃度 $1000\text{ mg}/\text{L}$ までその効果を確認したがその濃度増大と共に平滑な陰極銅をもたらし。従つて塩素イオン濃度の上限は電解における淨液工程の装置材質、操業条件等によつて制限されるべきものである。塩素イオン濃度が上記濃度以下の場合、PAAまたはその部分加水分解物およびPVAの併用方法が後述する最適比率および量であつても、 $50\text{ A}/\text{m}^2$ の電流密度で得られる陰極銅は平滑性がなく結晶粒が大きい。さらに重要な

条件としてPAAまたはその部分加水分解物とPVAの量的割合がある。一般に、満足すべき塩素イオン濃度において、重量比で、PAAまたはその部分加水分解物100に対し、PVA25ないし100の範囲で有効である。PVAが上記割合以上、例えばPAAまたはその部分加水分解物100に対し、120の比率の場合、 $50\text{ A}/\text{m}^2$ 以上の電流密度で得られる陰極銅は平滑性がなく縦方向に深い溝が多発した表面となる。このようにPVAの使用比率が上限を超える場合、陰極銅は粗悪面となるので不純物の多い電気銅となる。この傾向は電流密度が高い程顕著である。また、PVAの使用比率が上記の下限以下の場合、例えばPAAまたはその部分加水分解物100に対し20の比率の場合、 $50\text{ A}/\text{m}^2$ 以上の電流密度で得られる陰極銅は結晶粒が粗く、平滑性のない脆い電着となる。この傾向は電流密度が高いほど顕著である。従つてPAAまたはその部分加水分解物対PVA

の混合比は100対25ないし100が有効で、その範囲内でも100対40ないし60が特に好ましい。

分子量約50万以下のPAAまたはその部分加水分解物、塩素イオンおよびPVAの併用において、PVAの重合度すなわち分子量もまた平滑緻密な陰極銅を得るための重要な条件である。すなわち分子量4千4百ないし7万の範囲で有効であり、特に1万ないし5万が好適である。この範囲外の分子量の場合 $250\text{ A}/\text{m}^2$ 以上の電流密度において、前記範囲内の分子量約50万以下のPAAまたはその部分加水分解物との併用比率を変化させても、平滑かつ緻密な電気銅は得られない。

次に塩素イオン濃度 $40\text{ mg}/\text{L}$ 以上においてPAAまたはその部分加水分解物およびPVAを併用して平滑かつ緻密な電気銅を得るためにはそれぞれの添加量の好適な範囲がある。PAAまたはその部分加水分解物の添加量は、電解液

中の濃度が3 μ /L以上で有効であり、特に6 μ /L以上の濃度が好ましい。上記下限濃度以下の場合は、 $\frac{250}{500}$ A/m²の電流密度で得られる陰極鋼は結晶粒の粗い層状析出面となる。一方上限濃度は不明であるが、確認した最大濃度1000 μ /Lにおいても上記6 μ /L同様の効果であった。

本発明にいうPAAの部分加水分解物とはPAAを約40モル%までの任意の割合に部分的に加水分解したものであり、このものは部分的に加水分解を行わないPAAと同程度の効果を示し、有効な銅電解添加剤となる。即ち分子量約30万以下のPAAでないし40モル%の加水分解率を有するものは、電解添加剤として使用する時に極めて優れた効果を示す。

本発明にいう塩素イオンは塩酸または水溶性金属塩化物、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム等が電離して生ずる塩素イオンである。

用しても、通例の電解精製法では陽極の不動態化および陰極面の粗悪化により電解操業の続行は不可能である。しかしながら塩素イオン濃度を40 μ /L以上に保ち、分子量約5万以下のPAAまたはその部分加水分解物およびPVAを主体とし、両者の混合比率、PVAの分子量およびそれぞれの添加量を上記範囲内として添加し、補助的に膠を添加することによつて、陰極の平滑化、緻密化は一層顕著となり、電解操業は安定となる。膠の添加量はPAAまたはその部分加水分解物100に対して10ないし50の範囲で有効であり、特に100対15ないし25の範囲が好ましい。例えば塩素イオン濃度40 μ /LでPAAまたはその部分加水分解物対PVA対膠の重量比が100対45対21、電流密度400 A/m²の場合、得られる陰極鋼は平滑かつ緻密にしてやや光沢を有する表面となる。また電気鋼中の硫黄含有量はPAAまたはその部分加水分解物およびPVAのみのとき

特開 昭50-124825 (4)

PAAおよびPVAは共に分子量が大きくなるほど水に難溶性となる。電解添加剤として使用する際、塩酸または水溶性金属塩化物、PAAまたはその部分加水分解物、PVAともに別々に水に溶解しておき、電解液への添加はそれぞれ所定量を個別にまたは混合後に行なつても同様な結果が得られる。

塩素イオン、分子量30万以下のPAAまたはその部分加水分解物およびPVAの併用において、塩素イオン濃度40 μ /L以上とし、PAAまたはその部分加水分解物およびPVAの混合比率、PVAの分子量さらにそれぞれの添加量を有効に選定することによつて高電流密度すなわち、300ないし900 A/m²の電流密度範囲でも陽極の不動態化がなく、得られる電気鋼は平滑かつ緻密であり、硫黄含有量は0.0001ないし0.0004%となる。かかる高い電流密度においては、PVAおよびチオ尿素などを、それぞれ単独にまたは組合せて使

より、若干低い傾向を示すとともにPAAまたはその部分加水分解物およびPVAの最適比率範囲を安定化させる。

さらに前記のごとく塩素イオン濃度を40 μ /Lに保ち、PAAまたはその部分加水分解物およびPVAを添加剤とする場合において補助的に膠およびアビトンを用いることによつて、陰極鋼の平滑化、緻密化はPAAまたはその部分加水分解物およびPVAを主体とし、補助的に膠のみを添加したときと比較し、より一層改善される。この場合膠とアビトンの混合重量比は100対20ないし100の範囲であり、かつPAAまたはその部分加水分解物100に対して膠が10ないし50の範囲であることが必要であり、特に膠対アビトンの比が100対40ないし80の範囲でかつ、PAAまたはその部分加水分解物に対する膠の比が100対15ないし25の範囲で最適条件を与える。補助的に膠のみを添加した場合のPAAまたはその部分加

水分解物100に対するPVAの最適比率は40ないし60であるが、アビトンと膠を併用することによつて、この範囲は30ないし80に拡大される。例えば塩素イオン濃度50 mg/L 以上で、PAAまたはその部分加水分解物、PVA、膠およびアビトンの混合比が、100対43対14で上記PAAまたはその部分加水分解物の濃度が7 mg/L のとき、400A/ cm^2 の電流密度で得られる陰極銅は平滑かつ緻密で、にぶい光沢を有し、硫黄含有量は確実に0.0001ないし0.0004 $\%$ になる。

本発明は上記のように電解液中の塩素イオン濃度を40 mg/L に保ち、PAAまたはその部分加水分解物およびPVAとを電解添加剤として併用することによつて、またはこれらに膠もしくは膠とアビトンを補助的添加剤として併用することによつて300ないし900A/ cm^2 の範囲の電流密度においても電解操業を可能とするもので本発明によれば陰極銅の電着は平滑か

つ緻密であるから電解液中に浮遊または懸濁している固形物の陰極銅への付着が十分に抑制され、高純度の電気銅が得られる。さらにPAAまたはその部分加水分解物、PVAおよび膠はともに硫黄を全く含有しないので添加剤の吸着による電気銅中の硫黄量の増加は全くない。

電解液中の塩素イオン濃度を40 mg/L に保ち、PAAまたはその部分加水分解物およびPVA等を併用する本発明方法は、電流密度を350A/ cm^2 以上に高めた場合特に有効であるが、従来の電解精製法の350A/ cm^2 より低い電流密度での電解にももちろん適用でき、その効果は一層顕著である。

以下に本発明をより明らかにするため、実施例について具体的に説明する。

実施例 1

銅45ないし45 g/L 、遊離硫酸200 g/L を含有する硫酸酸性硫酸銅電解液を用い、粗銅片を陽極とし、5 $\text{cm} \times 5 \text{cm} \times 1.0 \text{cm}$ (厚さ)の

純銅板を陰極として、槽内液量0.5L、液面液量30 ml/cm^2 、液温60 $\pm 2^\circ\text{C}$ 、陽極電流密度400A/ cm^2 、電解時間24Hrの条件で銅の電解精製を行なつた。電解添加剤として分子量約5万または11万のPAAおよび分子量約2万2千のPVAを用い、それぞれ14および6 mg/L の一定濃度とし、塩酸にて電解液中の塩素濃度を第1表の如く変化させた実施例に加えて、チオ尿素およびアビトン併用例たる比較例について陰極銅の表面状態および槽電圧の安定性を比較した。その結果は第1表の如くである。

第1表

No.	塩素イオン濃度 (mg/L)	添加剤および濃度			陰極銅の表面状態	槽電圧の状態
		PAA		PVA		
		分子量	濃度 (mg/L)	濃度 (mg/L)		
1	0	5万	14	4	膜ずじの多い粗状電着	20 Hr 後不安定
2	20	"	"	"	結晶粒が大きく、脆い	極めて安定
3	40	"	"	"	平滑で緻密	同上
4	50	"	"	"	平滑緻密、若干光沢を有す	同上
5	1000	"	"	"	同上	同上
6	20	11万	"	"	結晶粒が大きく、脆い	23 Hr 後不安定
7	50	"	"	"	平滑緻密、若干光沢を有す	極めて安定
8	1000	"	"	"	同上	同上
比較例	40	チオ尿素	10 mg/L	銅かい奥層が多く	粗面	8 Hr 後不安定
		膠	5 mg/L			
		アビトン	3 mg/L			

実施例 2

銅45ないし45 g/L 、遊離硫酸200 g/L 、塩2 g/L 、塩素イオン50 mg/L を含有する硫酸酸性硫酸銅電解液を用い、実施例1に同じ電解条件で銅の電

解精製を行なった。電解液添加剤として分子量約3万のPAAおよび2万2千のPVAを用い、PAAの濃度を10ないし16g/Lの範囲とし、両者の混合比を100対100ないし25の範囲とした実施例に加えてPAAおよびPVAのそれぞれの単独またはそれぞれの膠との併用例たる比較例について陰極鋼の表面状態および槽電圧の安定性を比較した。その結果は第2表の通りである。

第2表

No.	添加剤および濃度 (g/L)	陰極鋼の表面状態	槽電圧の状態
1	PAA10, PVA10	平滑で緻密	極めて安定
2	" 12, " 8	同上	同上
3	" 14, " 6	同上	同上
4	" 16, " 4	同上 (上部周辺若干荒い)	同上
比較例	1 PAA10,	結晶粒が粗く荒い。表面	15 Hr 後不安定
	2 PVA10,	結晶粒が粗く膜層が多く粗面	10 Hr 後不安定
	3 PAA10, 膠 3	瘤状電解が多く凹凸の多い粗面	20 Hr 後不安定
	4 PVA10, 膠 3	結晶粒が粗く膜層がある	15 Hr 後不安定

添加剤は分子量約3万および11万のPAAまたはこれらの23.2モル%加水分解したものおよび分子量約2万2千のPVAを重量比で7対3に混合したもののみを使用し電解液中の濃度を第4表の如く変化させて銅電解精製を行なった実施例および比較例について陰極鋼の表面状態を比較した結果は第4表の如くである。

第4表

No.	添加剤および濃度				陰極鋼の表面状態
	分子重	PAA		PVA	
		加水分解率 (モル%)	濃度 (g/L)	濃度 (g/L)	
1	3万	0	5.6	2.4	平滑、緻密上部周辺やや粗い
2	"	"	8.4	3.6	平滑緻密
3	"	"	11.2	4.8	同上
4	"	"	14.0	6.0	平滑、緻密若干欠陥がある
5	"	23.2	5.6	2.4	平滑、緻密上部周辺やや粗い
6	"	"	14.0	6.0	平滑、緻密若干欠陥がある
7	11万	0	5.6	2.4	平滑、緻密上部周辺やや粗い
8	"	"	14.0	6.0	平滑、緻密若干欠陥がある
9	"	23.2	14.0	6.0	同上
比較例	1 3万	0	2.8	1.2	粗く荒い表面で瘤が多い
	2 "	23.2	2.8	1.2	同上
	3 11万	0	2.8	1.2	同上
	4 "	23.2	2.8	1.2	同上

実施例3

実施例2と同じ電解液および電解条件とし、電解液添加剤とし分子量約30万のPAAを23.2/モル%加水分解したものおよび分子量約2万2千のPVAを併用し、銅の電解精製を行なった実施例について、陰極鋼の表面状態および槽電圧の安定性を比較した。その結果は第3表の通りである。

第3表

No.	添加剤			陰極鋼の表面状態	槽電圧の状態
	PAA		PVA		
	加水分解率 (モル%)	添加量 (g/L)	添加量 (g/L)		
1	23.2	14	6	平滑緻密若干欠陥を有す	極めて安定
2	"	16	4	平滑緻密	同上
3	17.4	14	6	平滑緻密若干欠陥を有す	同上
4	"	16	4	平滑緻密	同上
5	0.2	14	6	平滑緻密若干欠陥を有す	同上
6	"	16	4	平滑緻密	同上

実施例4

実施例2と同じ電解液および電解条件とし、

実施例5

実施例2と同じ電解液を用い、同一電解条件とし、添加剤は分子量約11万のPAAまたはその32.2モル%加水分解物および分子量2万2千のPVAをそれぞれ1.4および6g/Lのみとして、電流密度を400, 600, 700, 800および1000A/m²に変化させて銅電解精製を行なった実施例について陰極鋼の表面状態および槽電圧の安定性を比較した。結果はPAAの加水分解の有無にかかわらず同様に第5表のごとくである。

第5表

No.	電流密度	陰極鋼の表面状態	槽電圧の状態
1	400 A/m ²	平滑、緻密、若干欠陥がある	全く安定
2	600	平滑緻密	同上
3	700	同上	同上
4	800	平滑、緻密、上部が若干荒い	同上
5	1000	上部および周辺部に瘤状電解を生ずる。	若干不安定

実施例 6

銅 4.0 ~ 4.3, ニッケル 1.2 ~ 1.3, アンチモン 0.2 ~ 0.3, 砒素 0.5 ~ 0.6, 塩素 0.05 および遊離硫酸 200 g/L, 鉛飽和の硫酸銅系電解液を用い, アノードとして粗銅片, 陰極に $12\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の純銅板を極板として用い, 陽極電流密度 350 A/m^2 または 400 A/m^2 , 電解時間 7.2 ~ 9.6 Hr, 電解液循環量 500 ml/min , 槽内液量 4.6 L の条件で銅電解精製を行なつた。電解添加剤は分子量約 2 万, 1.1 万ならびに 30 万の PAA またはこれらの 5.2.2 モル加水分解したものおよび PVA の併用とし, 第 6 表に示した添加量および補加量とした。なお比較のためチオ尿素, 膠を添加剤とした銅電解精製も実施した。これらの実施例および比較例における陰極銅の表面状態および砒素含有量は第 6 表のとくである。

第 6 表

A	添 加 剤		電流密度 (A/m ²)	電解時間 (Hr)	陰 極 銅	
	電解開始時の濃度 (mg/L)	補加量 (g/Qu-t)			表面状態	砒素含有量 (%)
1	分子量 2 万 PAA 14	245	250	7.2	平滑緻密 光沢がある	0.0001
	PVA 6	105				
2	分子量 2 万 PAA 14	245	350	9.6	平滑緻密	0.0003
	PVA 6	105				
3	分子量 1.1 万 PAA 28	108	400	7.2	平滑緻密	0.0002
	PVA 12	27				
4	分子量 1.1 万 PAA 14	245	350	7.2	平滑緻密	0.0002
	PVA 6	105				
5	分子量 30 万 PAA 14	245	350	7.2	平滑緻密	0.0002
	PVA 6	105				
6	分子量 2 万 PAA 14	245	350	7.2	平滑緻密	0.0002
	PVA 6	105				
7	分子量 1.1 万 PAA 28	108	400	7.2	平滑緻密	0.0003
	PVA 12	27				
8	分子量 30 万 PAA 14	245	350	7.2	平滑緻密	0.0002
	PVA 6	105				
9	分子量 30 万 PAA 28	108	400	7.2	平滑緻密	0.0003
	PVA 12	27				
比較例 1	チオ尿素 10	70	250	7.2	平滑緻密光沢がある	0.0009
	膠 5	50				
比較例 2	チオ尿素 10	70	350	2.6	微小粒状析出 光沢がある	0.0012
	膠 5	50				

(注) 比較例 2 においては陽極の不腐蝕化を生じた。

実施例 7

添加剤として分子量約 2 万, 1.1 万ならびに 30 万の PAA またはその 2.3.2 モル加水分解したもの, 分子量約 2 万 2 千の PAA, 膠およびアビトンを共用し, 添加量または補加量を種々に変え他の条件は実施例 6 の場合と全く同様とし電解精製を行なつた実施例について陰極銅の表面状態および砒素含有量を比較した。結果は第 7 表のとくである。

第 7 表

A	添 加 剤		電流密度 (A/m ²)	電解時間 (Hr)	陰 極 銅	
	電解開始時の濃度 (mg/L)	補加量 (g/Qu-t)			表面状態	砒素含有量 (%)
1	分子量 2 万 PAA 7	249	350	7.2	平滑, 緻密 若干光沢がある	0.0001
	PVA 5	115				1
	膠 1.5	56				0.0002
	アビトン 1	59				
2	分子量 2 万 PAA 7	256	400	7.2	平滑, 緻密	0.0002
	PVA 5	101				1
	膠 1.5	51				0.0004
	アビトン 1	54				
3	分子量 1.1 万 PAA 7	270	350	7.2	平滑, 緻密 若干光沢がある	0.0001
	PVA 5	160				1
	膠 1.5	80				0.0002
	アビトン 1	50				
4	分子量 2 万 PAA 7	270	400	7.2	平滑, 緻密	0.0002
	PVA 5	160				1
	膠 1.5	80				0.0004
	アビトン 1	50				
5	分子量 1.1 万 PAA 7	270	400	7.2	同 上	0.0002
	PVA 5	160				1
	膠 1.5	80				0.0004
	アビトン 1	50				
6	分子量 2 万 PAA 7	270	400	7.2	同 上	0.0002
	PVA 5	160				1
	膠 1.5	80				0.0004
	アビトン 1	50				

代理人 弁理士(7563)並川啓志

5. 代理人 〒107 電話582-2111

特開 昭50-124825 (8)

住所 東京都港区赤坂南町3番地

日本放送株式会社内

氏名 弁理士(7569) 並 川 啓 彦

6. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1通

(2) 願 書 願 本 1通

(3) 委 任 状 1通

7. 前記以外の発明者

住所 東京都江東区大島4丁目1番3号623

氏名 大 島 千 恵 子

住所 東京都板橋区高島平3丁目10番7号500

氏名 高 橋 光 男

住所 埼玉県浦和市大字鹿手袋9番地

氏名 川 澄 良 雄